

DIARYLETHENE-BASED COMPOUND HAVING CONJUGATED DOUBLE BOND CHAIN AND LIGHT RECORDING,REPRODUCING METHOD FOR LIGHT RECORDING MEDIUM USING THE SAME

Patent Number: JP7089954
Publication date: 1995-04-04
Inventor(s): KABASAWA MAKOTO; others: 05
Applicant(s): KANEBO LTD
Requested Patent: JP7089954
Application Number: JP19930287570 19931022
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D333/54 ; C09K9/02 ; G03C1/73 ; G03C5/08 ; G03C5/56 ; G11B7/24
EC Classification:
Equivalents: JP2711212B2

Abstract

PURPOSE:To obtain the novel compound useful as a reversible light recording material, etc.. having excellent heat stability, moisture resistance, sensitivity and photochromic properties with excellent durability of repeated coloring and decoloring, comprising a diarylethene-based compound having a conjugated double bond chain.

CONSTITUTION:A new diarylethene-based compound having a conjugated double bond chain of formula I [(n) is 2-5 integer; A is group of formula II ((1) is 1 or 2; R<1> is alkyl; R<2> to R<4> are H, alkyl, dialkylamino, cyano, nitro or alkoxy; P is aromatic group or heterocyclic group); B is group of formula III ((m) is 1 or 2; R<5> and R<6> are alkyl; Q is aromatic group or heterocyclic group) or group of formula IV ((o) is 1 or 2; R<7> is alkyl; R<8> to R<10> are H, alkyl, dialkylamino, cyano, nitro or alkoxy; T is aromatic group or heterocyclic group)]. This compound is obtained by subjecting a dialdehyde derivative of formula V, etc., and a given phosphonium salt to Wittig reaction and is useful as a reversible light recording material having excellent performances.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(51) Int.Cl.⁶
 C 07 D 333/54
 C 09 K 9/02
 G 03 C 1/73
 5/08
 5/56

識別記号 庁内整理番号
 B
 5 0 3 9413-2H
 3 5 1 9413-2H
 5 1 1 9413-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 25 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-287570
 (22)出願日 平成5年(1993)10月22日
 (31)優先権主張番号 特願平4-350956
 (32)優先日 平4(1992)12月4日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)
 (31)優先権主張番号 特願平5-208926
 (32)優先日 平5(1993)7月30日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000952
 鎌倉株式会社
 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
 (72)発明者 桃澤 誠
 大阪府吹田市山田西4丁目4番14-1112号
 (72)発明者 石川 篤
 大阪市西淀川区佃5丁目12番5-805号
 (72)発明者 藤野 泰光
 大阪市都島区友渕町1丁目6番1-305号
 (72)発明者 小林 立也
 大阪市都島区友渕町1丁目6番10-202号
 (72)発明者 堀川 幸雄
 大阪府松原市柴垣1丁目27番12号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 共役二重結合鎖を有するジアリールエテン系化合物及びこのジアリールエテン系化合物を用いた光記録媒体の光記録・再生法

(57)【要約】

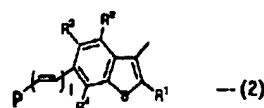
【構成】 下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物。

【化1】



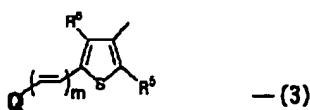
(但し、式中nは2~5の整数を表し、Aは一般式(2))

【化2】

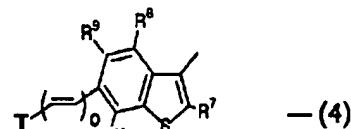


Bは一般式(3)又は一般式(4)

【化3】



【化4】



を表し、l、m、oは1又は2の整数、R¹、R⁵~R⁷はアルキル基、R²~R⁴、R⁸~R¹⁰は水素原子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、シアノ基又はニトロ基、P、Q、Tは芳香族基又は複素環基を表す。)並びに、上記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物を記録材料とする光記録媒体を用いて光記録・再生を行うに際し、記録再生時の光記録媒体温度を、記録時のそれより40℃以上低く設定することを特徴とするジアリールエテン系化合物を用いた光記録媒体の光記録・再生法。

【効果】 熱安定性、耐湿性、感度に優れ、かつ着消色の繰り返し耐久性の良好なフォトクロミック性を有し、性能の優れた可逆的光記録材料などに応用できる。また、再生時に記録の破壊を防止できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)にて示される共役二重結合鎖を有するジアリールエテン系化合物。

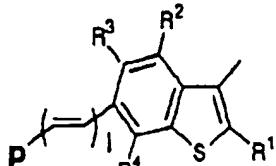
【化1】



—(1)

(但し、式中nは2~5の整数を表す。Aは一般式(2)

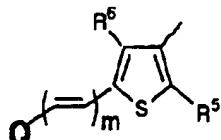
【化2】



—(2)

を表し、Iは1又は2の整数、R¹はアルキル基、R²~R⁴は水素原子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基又はアルコキシ基、Pは芳香族基又は複素環基を表す。Bは一般式(3)

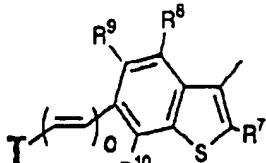
【化3】



—(3)

を表し、mは1又は2の整数、R⁵、R⁶はアルキル基、Qは芳香族基又は複素環基を表す。又は一般式(4)

【化4】



—(4)

を表し、oは1又は2の整数、R⁷はアルキル基、R⁸~R¹⁰は水素原子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基又はアルコキシ基、Tは芳香族基又は複素環基を表す。)

【請求項2】 下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物を記録材料とする光記録媒体を用い、紫外光を照射して着色状態に変化させることにより初期化を行った後、可視光を照射して無色状態に変化させることにより情報の記録を行い、書き込まれた記録情報を可視光を照射して再生する光記録・再生法において、再生時の光記録媒体温度を、記録時の光記録媒体温度より40℃以上低く設定することを特徴とするジアリールエテン系化合物を用いた光記録媒体の光記録・再生法。

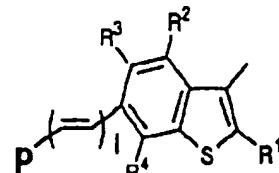
【化5】



—(1)

(但し、式中nは2~5の整数を表す。Aは一般式(2)

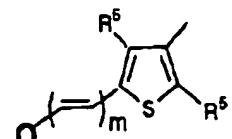
【化6】



—(2)

を表し、Iは1又は2の整数、R¹はアルキル基、R²~R⁴は水素原子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基又はアルコキシ基、Pは芳香族基又は複素環基を表す。Bは一般式(3)

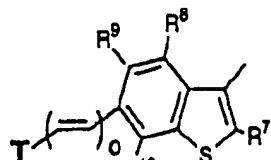
【化7】



—(3)

を表し、mは1又は2の整数、R⁵、R⁶はアルキル基、Qは芳香族基又は複素環基を表す。又は一般式(4)

【化8】



—(4)

を表し、oは1又は2の整数、R⁷はアルキル基、R⁸~R¹⁰は水素原子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基又はアルコキシ基、Tは芳香族基又は複素環基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フォトクロミック性を有し光記録材料等に好適なジアリールエテン系化合物及びこのジアリールエテン系化合物を用いた光記録媒体の光記録・再生法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光照射により可逆的に色相変化する、いわゆるフォトクロミック化合物は古くから知られており、これらを利用した記録・記憶材料、複写材料、調光材料、マスキング用材料、光量計、あるいは表示材料等が種々提案されている。これらフォトクロミック化合物としては、例えば、ベンゾスピロビラン類、ナフトオキサジン類、フルギド類、ジアゾ化合物類、あるいはジアリールエテン類等の化合物が提案されている。近年、この様なフォトクロミック化合物を可逆的な光記録材料と

して利用すべく、精力的に研究がなされているが、光記録材料へ応用するためには次の様な基本性能が要求される。すなわち、①記録の安定性、②繰り返し耐久性、③半導体レーザー感受性、④高い感度、等である。ところが、現在知られているフォトクロミック化合物の多くは、着色状態又は消色状態のどちらか一方が熱的に不安定であり、室温に於ても、数時間以内により安定な状態に戻るため、記録の安定性が確保できないという欠点を有している。これらの中で、光照射による二つの状態が熱的に比較的安定である化合物として、フルギド類やジアリールエテン類が知られているが、記録材料として利用するには、①安定性が未だ不十分である、②繰り返し耐久性が劣っている、③半導体レーザー感受性に乏しい、④感度（分子吸光係数）が小さい等といった欠点のいずれかを有しており、未だ全ての性能を満足するフォトクロミック化合物が得られていないのが実情である。

【0003】また、フォトクロミック化合物の光記録の原理は光反応による2つの構造の一方を記録状態、他方を消去状態とし、特定の波長での吸光度の差を読み出すものであり、可逆的な記録の書き込み、消去が可能である。フォトクロミック化合物を用いた光記録媒体は作製が用意で、量産性に優れた特長を有している。しかしながら、フォトクロミック化合物は、通常記録の有無を2つの構造の光吸収率の差で検出するため、再生時にも光吸収による構造変化が伴い、何回も再生を行うと記録が消滅してしまう欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような課題に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、①着色状態の熱安定性、②繰り返し耐久性、③半導体レーザー感受性、④感度（分子吸光係数）等、フォトクロミック材料として優れた性能を有する、新規ジアリールエテン系化合物を提供するにある。また、本発明の他の目的は、再生時に記録の破壊を防止できるジアリールエテン系化合物を用いた光記録媒体の光記録・再生法を提供するにある。

【0005】

【課題を解決する為の手段】上述の目的は、下記一般式(1)にて示される共役二重結合鎖を有するジアリールエテン系化合物により達成される。

【化9】



—(1)

(但し、式中n、A、Bは前記に同じ。)

また、上述の他の目的は、下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物を記録材料とする光記録媒体を用い、紫外光を照射して着色状態に変化させることにより初期化を行った後、可視光を照射して無色状態に

変化させることにより情報の記録を行い、書き込まれた記録情報を可視光を照射して再生する光記録・再生法において、再生時の光記録媒体温度を、記録時の光記録媒体温度より40°C以上低く設定することを特徴とするジアリールエテン系化合物を用いた光記録媒体の光記録・再生法により達成される。

【0006】次に本発明を詳しく述べる。本発明のジアリールエテン系化合物は前記一般式(1)で示されるものであり、nは2~5の整数で、二重結合と共同して4~7員環の環状構造を有する。中でもnが3又は4の5又は6員環構造が特に好ましいフォトクロミック特性を示す。Aは前記一般式(2)で示されるベンゾチエニル基を表す。Iは1又は2の整数を表し、R¹はアルキル基を表すが、メチル、エチル、プロピル基といった低級アルキル基が好ましい。R²~R⁴は水素原子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基又はアルコキシ基を表すが、化合物の吸収波長を半導体レーザー発振波長域まで長波長化するためには、R³~R⁴の少なくとも一つがアルコキシ基又はジアルキルアミノ基であることがより好ましい。

【0007】Bは前記一般式(3)又は一般式(4)で示されるチエニル基、ベンゾチエニル基を表す。m、oは1又は2の整数を表し、R⁵~R⁷はアルキル基を表すが、メチル、エチル、プロピル基といった低級アルキル基が好ましい。R⁸~R¹⁰は水素原子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基又はアルコキシ基を表す。また、一般式(2)~(4)において、P、Q、Tは芳香族基又は複素環基を表す。具体的には、芳香族基としては、無置換フェニル基を始め、トリル基、メシチル基、アニシル基、ジメチルアニリノ基、ニトロフェニル基等の1置換あるいは多置換フェニル基や、ナフチル基、アントラセン基、フェナ NSレン基等の多環状芳香族基が挙げられる。また、複素環基としては、チエニル基、ベンゾチエニル基、ビリル基、インドリル基、フリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、ピリミジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾル基等が挙げられる。

【0008】本発明のジアリールエテン系化合物は、公知の方法から適宜選択して製造することができるが、例えば次の様な方法で製造できる。すなわち、下記一般式(5)

【化10】



—(5)

(但し、式中nは前記に同じ。)とアリールリチウム誘導体ALi及びBLi (A、Bは前記に同じ。)と同時に反応させ一段階でジアリールエテン系化合物を得る

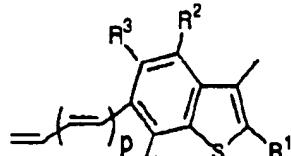
方法、あるいは下記一般式(6)

【化11】



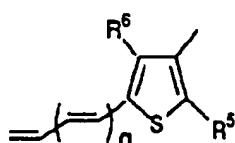
—(6)

(但し、式中n、Bは前記に同じ。)で示されるよう



—(7)

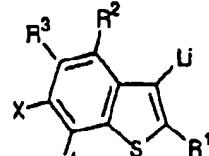
【化12】



—(8)

ハロゲン化物等の芳香族ハロゲン化物又は複素環ハロゲン化物をパラジウム触媒により反応させ、水素原子と置換フェニル基等の芳香族基又は複素環基とを交換する方法、あるいは下記一般式(10)

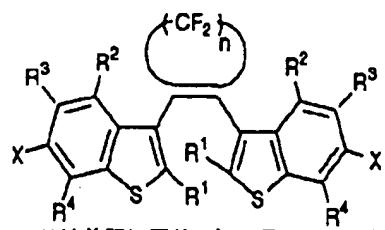
【化15】



—(10)

(但し、式中Xは臭素原子又はヨウ素原子を表し、R1～R4は前記に同じ。)で示されるリチオ化ベンゾチオフェン誘導体を反応させ、下記一般式(11)

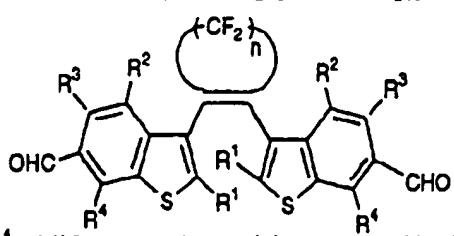
【化16】



—(11)

に、ハロゲンを金属に置換した後、下記一般式(12)

【化17】

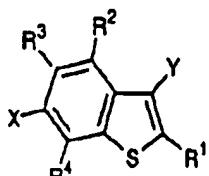


—(12)

い様に各々の方法が適宜選ばれる。

【0009】次に、好適な製造方法の例を挙げると次の通りである。まず、AX、BX、CX、DX及び下記一般式(13)

【化18】



—(13)

(但し、式中 X、Y は臭素原子又はヨウ素原子を表し、A、B、C、D 及び R¹～R⁴ は前記に同じ。) で示されるハロゲン化ベンゾチオフェン誘導体、ハロゲン化チオフェン誘導体、ジハロゲン化ベンゾチオフェン誘導体などのハロゲン化アリール誘導体を、反応温度 -45 ℃ ～ -120 ℃、好ましくは -70 ℃ ～ -110 ℃ で、アルキルリチウム又はリチウムジアルキルアミドと反応させ、3 位のハロゲン原子をリチウムに置換したアリールリチウム誘導体とする。

【0010】溶媒としては、テトラヒドロフランやジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましく用いられるが、低温での溶媒凝固を防ぐために、n-ヘキサン、n-ペンタン等の低級アルカン類を混合してもよい。リチオ化剤のアルキルリチウム、リチウムジアルキルアミドとしては、n-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、メチルリチム、フェニルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド等が挙げられるが、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液が好適に用いられる。リチオ化剤の量は、ハロゲン化アリール誘導体の総量に対して 1.0 ～ 1.2 倍モル使用するのが好ましく、反応時間は通常 20 分 ～ 3 時間で、好ましくは 30 分 ～ 2 時間である。

【0011】次に、生成したアリールリチウム誘導体に、前記一般式 (6) で示されるパーカルオロシクロアルケンを添加するが、使用するパーカルオロシクロアルケンの量は、モノアリールエテン誘導体を得る目的のときには、ハロゲン化アリール誘導体の 1.0 ～ 1.5 倍モルが好ましく、ジアリールエテン系化合物を得る目的のときには、ハロゲン化アリール誘導体の 0.5 倍モル用いるのが好ましく、希釈せずに、あるいは溶媒に希釈して添加することができる。反応温度は -60 ℃ ～ -110 ℃、反応時間は 30 分 ～ 2 時間が好ましい。モノアリールエテン誘導体をジアリールエテン系化合物とするには、AX、BX、CX、DX、前記一般式 (13) (但し、A、B、C、D、X 及び R¹ ～ R⁴ は前記に同じ。) の中から選ばれた一種類のハロゲン化アリール誘導体を前記と同じ方法でアリールリチウム誘導体とし、モノアリールエテン誘導体のテトラヒドロフラン溶液を添加するが、使用するモノアリールエテン誘導体の量はハロゲン化アリール誘導体の 1.0 ～ 1.2 倍モルが好ましい。この時の反応温度は -60 ℃ ～ -110 ℃、反応

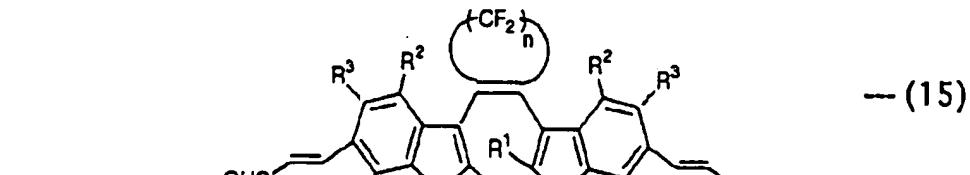
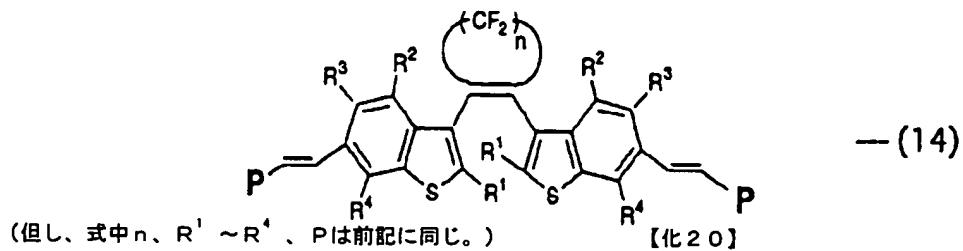
時間は 30 分 ～ 2 時間が好ましい。

【0012】かくして得られたジアリールエテン系化合物の内、前記一般式 (9) は、更にオレフィン末端の水素原子と置換ベンゼンハロゲン化物等の芳香族ハロゲン化物又は複素環ハロゲン化物をパラジウム触媒により反応させ、水素原子と置換フェニル基等の芳香族基又は複素環基とを交換するが、使用する置換ベンゼンハロゲン化物等の芳香族ハロゲン化物又は複素環ハロゲン化物の量は、オレフィン末端の水素原子の総量に対して 1.0 ～ 2.0 倍モル用いるのが好ましい。溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、N-メチルピロリドンに塩基として炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミンなどを加えるか、もしくは、トリエチルアミン、トリ (n-ブチル) アミン、トリ (イソプロピル) アミン等のアミン類を塩基と溶媒を兼ねて用いることができ、特に、トリ (n-ブチル) アミンが好適に用いられる。更に、原料を溶解するためにテトラヒドロフランを加えてもよい。

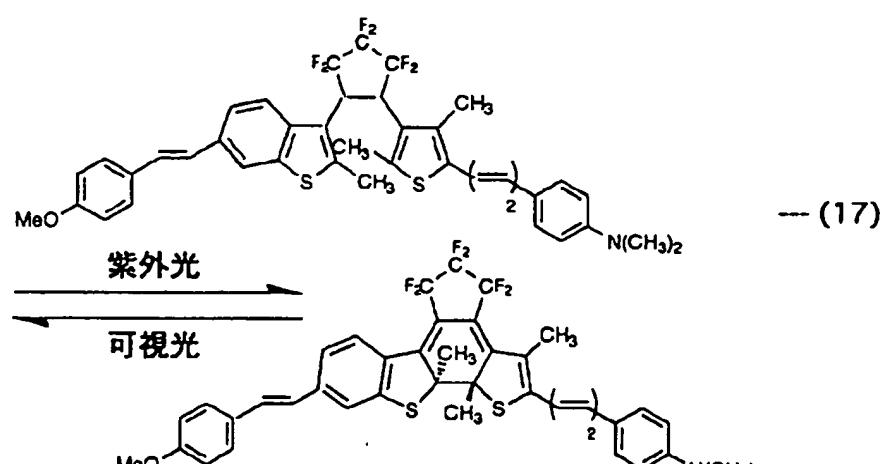
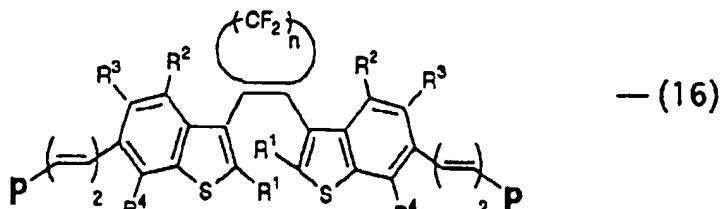
【0013】触媒としては、酢酸パラジウム、塩化パラジウム等の、二価のパラジウム化合物に配位子として、トリフェニルホスフィン、トリ (オルソトリル) ホスフィン、トリ (2-メトキシフェニル) ホスフィン等のホスフィン化合物を加えるが、パラジウム化合物の量は、オレフィン末端の水素原子の量に対して 1.0 ～ 5.0 モル% 用い、ホスフィン化合物の量はパラジウム化合物の総量に対して 2.0 ～ 8.0 倍モル用いる。あるいは、二価のパラジウムに予め、ホスフィン化合物を配位させた触媒、例えば、ビス (トリ (オルソトリル) ホスフィン) パラジウムジクロライドを 1.0 ～ 5.0 モル% が用いても良いが、酢酸パラジウムをオレフィン末端の水素原子の量に対して 1.0 ～ 2.0 モル% を加え、トリ (オルソトリル) ホスフィンをパラジウム化合物の総量に対して 3.0 ～ 6.0 倍モル加えるのが好ましい。反応温度は 80 ℃ ～ 160 ℃、反応時間は 2 時間 ～ 200 時間、好ましくは 20 時間 ～ 150 時間である。

【0014】又、前記一般式 (11) で示されるハロゲン化ジアリールエテン系化合物のハロゲン原子は、リチオ化剤により、リチウムに交換され、あるいはマグネシウムと反応させて、グリニヤ試薬に変換した後、ジメチルホルムアミド、N-ホルミルピペリジン等のホルミル化剤と反応し、前記一般式 (12) で示されるホルミル化ジアリールエテン系化合物が得られる。このホルミル化ジアリールエテン系化合物は、所定のホスホニウム塩とウイッティヒ反応を一度又は数度行うことにより、下記一般式 (14) もしくは一般式 (15)

【化19】



(但し、式中 n 、 $R^1 \sim R^4$ は前記に同じ。) で示されるジアリールエテン系化合物が得られる。一般式 (15) で示されるジアリールエテン系化合物を更に所定の



開環体に紫外光を照射すると閉環体に変化して着色し、
この閉環体に可視光を照射すると、元の開環体に戻り、
消色する。

【0016】本発明のジアリールエテン系化合物を含有
する光記録媒体は公知の方法で容易に得ることが出来
る。例えば、本発明のジアリールエテン系化合物を公知
の蒸着法により、適当な基板上に蒸着する方法や、本発

明のジアリールエテン系化合物を、ポリエチレン樹脂、
ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニ
ル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリメチルメタク
リル酸樹脂、ポリ t -ブチルメタクリル酸樹脂、ポリシ
クロヘキシルメタクリル酸樹脂、ポリカーボネート樹
脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂の樹脂バインダーと
共に、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シク

ロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、四塩化炭素、クロロホルム、セロソルブ、ジグライム等の溶媒に分散又は溶解させて、適当な基板上に塗布する方法等によって光記録媒体を得ることが出来る。

【0017】この様な光記録媒体において、本発明のジアリールエテン系化合物は、着色状態、消色状態共に熱安定性が高く、水分、酸素に対しても安定で長期間構造が変化せずに保持され、着消色の繰り返し耐久性にも優れている。又、着色状態の吸収極大波長は570 nmを越え、吸収端も800 nm以上であることから、670 nmや780 nmの発振波長を有する半導体レーザーに対する感受性を有しており、更に、その波長領域での感度が高い（大きな分子吸光係数を有する）等といった優れたフォトクロミック特性を有する為、可逆的な光情報記録媒体等に有効に使用することが出来る。

【0018】また、本発明のジアリールエテン系化合物を記録材料とする光記録媒体を用い、紫外光を照射して着色状態に変化させることにより初期化を行った後、可視光を照射して無色状態に変化させることにより情報の記録を行い、書き込まれた記録情報を可視光を照射して再生する光記録・再生において、再生時の光記録媒体温度を記録時のそれより40°C以上、好ましくは50°C以上低くすると、再生時の劣化を防止することができ好適である。本発明のジアリールエテン系化合物の可視光による消色は、著しく温度の影響を受け、例えば、40°Cでの消色反応は120°Cでのそれに比較して1000倍以上遅い。すなわち、120°Cで消色する光強度のパルスを40°Cでは1000回以上繰り返し照射しなければ消色しない。従って、光記録媒体を前述の温度に制御することで1000回以上の再生が可能となる。具体的な光記録媒体の温度は、記録時は100~200°C、再生時は20~70°Cが好ましい。

【0019】上記光記録媒体の温度を制御する方法としては、別途ヒーター、赤外線、高周波等の加熱源を用いてもよいが、記録、再生に用いる光の吸収に伴う温度上昇を利用するものが装置の簡略化の上で好ましい。より具体的に説明すると、着色状態を未記録部、消色状態を記録部とし、未記録部に例えば780 nmや680 nmの半導体レーザー光で記録する場合には、4~15 mWの強度のスポットを照射すると光記録媒体の温度が上昇し、容易に消色して記録できる。この記録部を0.1~1 mWの弱いレーザー光で再生すると光記録媒体の温度上昇は小さく、消色反応が著しく抑えられ、記録破壊が防止できる。従って、光記録媒体によって記録及び再生のレーザー強度を適宜選ぶことにより記録感度や再生可能回数を最適化できる。

【0020】

【発明の効果】以上の様に、本発明のジアリールエテン系化合物は、熱安定性、着消色の繰り返し耐久性、半導

体レーザー感受性、感度等に優れたフォトクロミック特性を有しており、可逆的光記録材料等、各種の用途に用いることができる。また、本発明の光記録・再生法によれば、ジアリールエテン系化合物の消色反応の大きな温度依存性を利用することにより記録の再生破壊を防止することができる。従って、本発明のジアリールエテン系化合物は、着色状態、消色状態共に熱安定性が高く、水分、酸素等に対しても安定で長期間構造が変化せずに保持され、着消色の繰り返し耐久性にも優れているため、可逆的に記録消去のできる安価な光情報記録媒体を提供することができる。次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

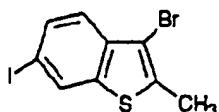
【0021】（実施例1）

1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(4-(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘキサンの製造

【0022】a) 3-ブロモ-6-ヨード-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量400 mlの2つロフラスコにヨウ素23.6 g (93 mmol) ヨウ素酸9.48 g (53.8 mmol)、硫酸1.56 ml、酢酸92.4 ml、水34.8 ml、四塩化炭素45.6 mlと3-ブロモ-2-メチルベンゾチオフェン16.7 g (146.8 mmol)を入れ、70~80°Cに加熱し、48時間かく拌した。反応後、反応液をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液200 mlに開け、酢酸エチル400 mlで3回抽出し、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式（化23）の化合物37.5 g（収率73.0%）を得た。

【化23】



【0023】分析値：

1) ¹H-NMR (CDCl₃中)
δ (ppm) 2.50 (s 1H) 7.15~8.21 (m 1H)

2) MS

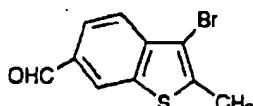
m/e 353 (M⁺)

【0024】b) 3-ブロモ-6-ホルミル-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量1000 mlの2つロフラスコに、実施例1-a)で製造された3-ブロモ-6-ヨード-2-メチルベンゾチオフェン21.2 g (60.0 mmol)とジエチルエーテル600 mlを入れ、窒素気流下で-78°Cに

冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液37.6mI (60.1mmol) を滴下し1時間かく拌した。次に、ジメチルホルムアミド5.3g (72.5mmol) のジエチルエーテル溶液60mI を滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール20mI を加え反応を停止し、更に水300mI を加えた後、酢酸エチル500mI で3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化24)の化合物14.4g (収率94.1%)を得た。

【化 24】



【0025】分析值：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 2.61 (s 3H) 7.88 (s 2H)
 8.26 (s 1H) 10.09 (s 1H)
 2) MS

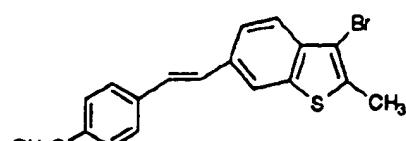
$m/e = 355 (M^+)$

3) IR (KBr)

【0026】c) 3-ブロモ-6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量 5.0 ml の 2 つ口フラスコに、4-メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド 23.6 g (5.6. 3 mmol)、実施例 1-b) で製造された 3-ブロモ-6-ホルミル-2-メチルベンゾチオフェン 7.2 g (28.2 mmol)、炭酸ナトリウム 23.4 g、ホルムアミド 5.1 g、1,4-ジオキサン 220 ml を入れ、9.5 °C で 24 時間還流し反応させた。反応後、不溶物をろ別し、ろ液の溶媒を減圧留去した後、残渣にジエチルエーテルを加え、不溶物をろ別した。ろ液の溶媒を減圧留去し、得られた反応生成物物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式 (化 25) の化合物 8.4 g (収率 83.4%) を得た。

【化25】



[0027] 分析值：

1) ¹H-NMR (CDCl₃, 中)
 δ (ppm) 2.51 (s 1H) 3.80 (s 1H)
 6.70~7.91 (m 3H)

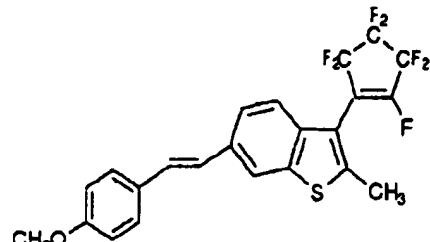
2) MS

m/e 359 (M^+)

【0028】d) 1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロシクロペンテンの製造

容量300mlの2つロフラスコに、3-ブロモ-6-((4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチルベンゾチオフェン4.2g(11.7mmol)とテトラヒドロフラン150mlを入れ、窒素気流下で-9.5℃に冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液8.8ml(14.0mmol)を滴下し1時間かく拌した。次に、パーフルオロシクロヘキサン溶液3.4mmol)のテトラヒドロフラン溶液25mlを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール20mlを加え反応を停止し、更に水50mlを加えた後、酢酸エチル200mlで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化26)の化合物5.0g(収率90.0%)を得た。

【化 2 6】



〔0029〕分析值：

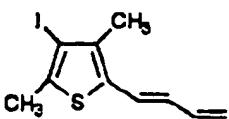
1) MS

m/e 472 (M^+)

【0030】 e) 3-ヨード-5-(1, 3-ブタジエニル)-2, 4-ジメチルチオフェンの製造

容量300mlの2つロフラスコに、2-プロペニルホスホニウムプロミド7.2g(18.9mmol)とジエチルエーテル75mlを入れ、窒素気流下で氷冷し、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液13.0ml(20.8mmol)を滴下し、2時間かく拌した。次に、3-ヨード-5-ホルミル-2,4-ジメチルチオフェン5.0g(18.9mmol)のテトラヒドロフラン溶液50mlを滴下し、3時間反応させた。反応終了後、1規定塩酸10mlを加え反応を停止し、更に水50mlを加えた後、酢酸エチル200mlで3回抽出した。この有機層を集め、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化27)の化合物3.6g(収率66.0%)を得た。

【化27】



【0031】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 2.19 (s 3H) 2.37 (s 3H)
5.00~6.55 (m 2H)
5.65~7.00 (m 3H)

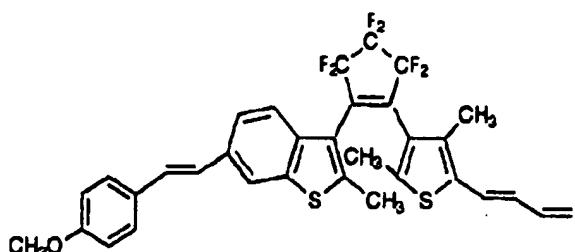
2) MS
 m/e 290 (M^+)

【0032】f) 1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(1,3-ブタジエニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

容量300m^lの2つロフラスコに、実施例1-e)で
製造された3-ヨード-5-(1,3-ブタジエニル)

-2, 4-ジメチルチオフェン2.6g (8.9mmol)とテトラヒドロフラン100m^lを入れ、窒素気流下で-95°Cに冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液6.7m^l (10.7mmol)を滴下し1時間かく拌した。次に、実施例1-d)で製造された1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(1,3-ブタジエニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテン4.3g (8.9mmol)のテトラヒドロフラン溶液10m^lを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール10m^lを加え反応を停止し、更に水100m^lを加えた後、酢酸エチル200m^lで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化28)の化合物5.0g (収率91.7%)を得た。

【化28】



【0033】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 1.91 2.05 2.17 (s 6H, 立体異性体)
2.48 (s 3H) 3.76 (s 3H)
4.90~8.05 (m 14H)

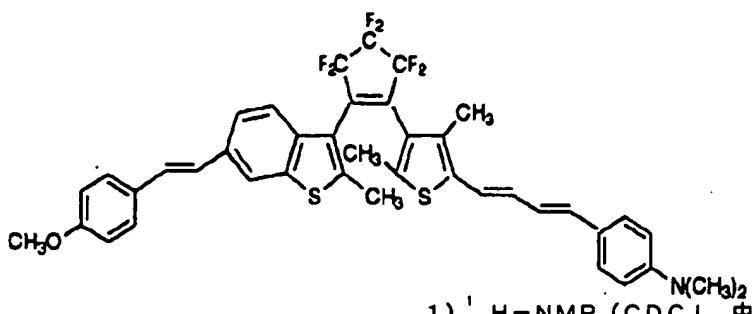
2) MS
 m/e 616 (M^+)

【0034】g) 1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(4-(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

容量100m^lの2つロフラスコに、4-ブロモジメチルアニリン3.2g (16.2mmol)、実施例1-

f)で製造された1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(1,3-ブタジエニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテン5.0g (8.1mmol)、酢酸パラジウム3.5mg (0.16mmol)、トリ(オルソトリル)ホスフィン0.2g (0.64mmol)、トリ(n-ブチル)アミン26m^l、テトラヒドロフラン5m^lを入れ、100°Cで120時間還流し反応させた。反応後、不溶物をろ別し、ろ液の溶媒を減圧留去した後、残渣にジエチルエーテルを加え、不溶物をろ別した。ろ液の溶媒を減圧留去し、得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化29)の化合物2.8g (収率46.5%)を得た。

【化29】



【0035】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)

δ (ppm) 1. 86 2. 11 2. 15 (s 6 H, 立体異性体)

2. 37 (s 3H) 2. 95 (s 6H)

3. 83 (s 3H)

6. 40~7. 77 (m 17H)

2) MS

m/e 735 (M^+)

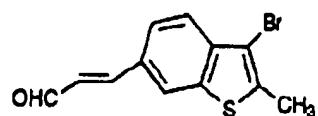
【0036】(実施例2)

1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1, 3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(4-(4-メトキシフェニル)-1, 3-ブタジエニル)-2, 4-ジメチル-3-チエニル)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

【0037】a) 3-ブロモ-6-(2-ホルミル-1-エテニル)-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量100m^lの2つロフラスコに、実施例1-a)で製造された3-ブロモ-6-ホルミル-2-メチルベンゾチオフェン6. 4g (25. 0mmol) ホルミルメチレントリフェニルホスホラン7. 6g (25. 0mmol)、トルエン70m^lを入れ、120時間還流し反応させた。反応後、溶媒を減圧留去した後、残査にジエチルエーテルを加え、不溶物をろ別した。ろ液の溶媒を減圧留去し、得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化30)の化合物5. 7g (収率80. 9%)を得た。

【化30】



【0038】分析値：

1) 1 H-NMR (CDCl₃, 中)

δ (ppm) 2. 50 (s 3H) 5. 80~8. 82 (m 5H)

9. 58, 9. 79 (w 1H)

2) MS

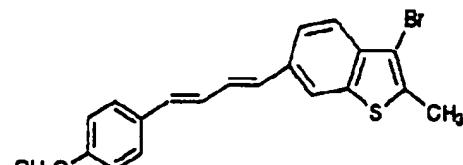
m/e 281 (M^+)

【0039】b) 3-ブロモ-(4-(4-メトキシフェニル)-1, 3-ブタジエニル)-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量300m^lの2つロフラスコに、4-メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド14. 8g (35. 3mmol)、実施例2-a)で製造された、3-ブロモ-6-(2-ホルミル-1-エテニル)-2-メチルベンゾチオフェン5. 0g (17. 7mmol)、炭酸ナトリウム15. 1g、ホルムアミド3. 3g、1, 4-ジオキサン120m^lを入れ、24時間還流し反応させた。反応後、不溶物をろ別し、ろ液の溶媒を減圧留去した後、残査にジエチルエーテルを加え、不溶物をろ別した。ろ液の溶媒を減圧留去し、得られた反応生

成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化31)の化合物5. 3g (収率78. 5%)を得た。

【化31】



【0040】分析値：

1) 1 H-NMR (CDCl₃, 中)

δ (ppm) 2. 54 (s 3H) 2. 77 (s 3H)

6. 05~7. 90 (m 11H)

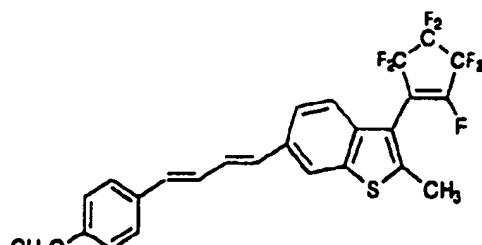
2) MS

m/e 627 (M^+)

【0041】c) 1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1, 3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

容量500m^lの2つロフラスコに、実施例2-b)で製造された、3-ブロモ-(4-(4-メトキシフェニル)-1, 3-ブタジエニル)-2-メチルベンゾチオフェン4. 0g (10. 0mmol) とテトラヒドロフラン100m^lを入れ、窒素気流下で-95°Cに冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液7. 5m^l (12. 0mmol) を滴下し1時間かく拌した。次に、バーフルオロシクロペンテン2. 1g (10. 0mmol) のテトラヒドロフラン溶液10m^lを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール10m^lを加え反応を停止し、更に水50m^lを加えた後、酢酸エチル200m^lで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化32)の化合物4. 4g (収率87. 5%)を得た。

【化32】



【0042】分析値：

1) 1 H-NMR (CDCl₃, 中)

δ (ppm) 2. 51 (s 3H) 3. 86 (s 3H)

6. 10~7. 94 (m 11H)

2) MS

m/e 498 (M^+)

【0043】d) 3-ヨード-5-(2-ホルミル-1-エテニル)-2,4-ジメチルチオフェンの製造
実施例2のa) 項に於て、3-プロモ-6-ホルミル-2-メチルベンゾチオフェンを用いる代わりに、3-ヨード-5-ホルミル-2,4-ジメチルチオフェンを用い、同様の方法で下記構造式(化29)の3-ヨード-5-(2-ホルミル-1-エテニル)-2,4-ジメチルチオフェンを得た。収量 5.6g (収率 77.0%)。

【化29】

【0044】分析値:

1) 1 H-NMR (CDCl₃, 中)
 δ (ppm) 2.35 (s 3H) 2.41 (s 3H)
6.84~7.84 (m 2H)
9.55 9.69 (w 1H)

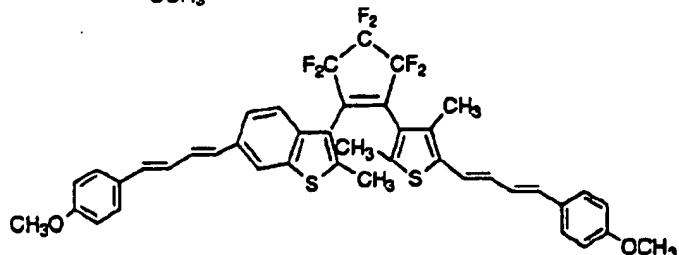
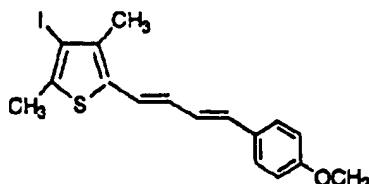
2) MS

m/e 292 (M^+)

【0045】e) 3-ヨード-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2,4-ジメチルチオフェンの製造

実施例1のc) 項に於て、3-プロモ-6-ホルミル-2-メチル-3-ベンゾチオフェンを用いる代わりに、3-ヨード-5-(2-ホルミル-1-エテニル)-2,4-ジメチルチオフェンを用い、同様の方法で下記構造式(化34)の3-ヨード-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2,4-ジメチルチオフェンを得た。収量 5.0g (収率 97.0%)。

【化34】



【0048】分析値:

1) 1 H-NMR (CDCl₃, 中)
 δ (ppm) 1.86 2.03 2.11 (s 6 H, 立体異性体)
2.36 (s 3H) 3.60 (s 3H)
3.62 (s 3H)
6.10~7.99 (m 19H)

【0046】分析値:

1) 1 H-NMR (CDCl₃, 中)
 δ (ppm) 2.20 (s 3H) 2.37 (s 3H)
3.77 (s 3H)
6.15~7.60 (m 8H)

2) MS

m/e 396 (M^+)

【0047】f) 1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘキサンの製造

容量200mLの2つロフラスコに、実施例2-e) で製造された3-ヨード-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2,4-ジメチルチオフェン2.0g (5.0mmol) とテトラヒドロフラン50mLを入れ、窒素気流下で-95°Cに冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液3.8mL (6.0mmol) を滴下し1時間かく拌した。次に、実施例2-c) で製造された1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘキサン2.5g (5.0mmol) のテトラヒドロフラン溶液5mLを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール5mLを加え反応を停止し、更に水50mLを加えた後、酢酸エチル100mLで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化35)の化合物3.7g (収率97.7%)を得た。

【化35】

2) MS

m/e 748 (M^+)

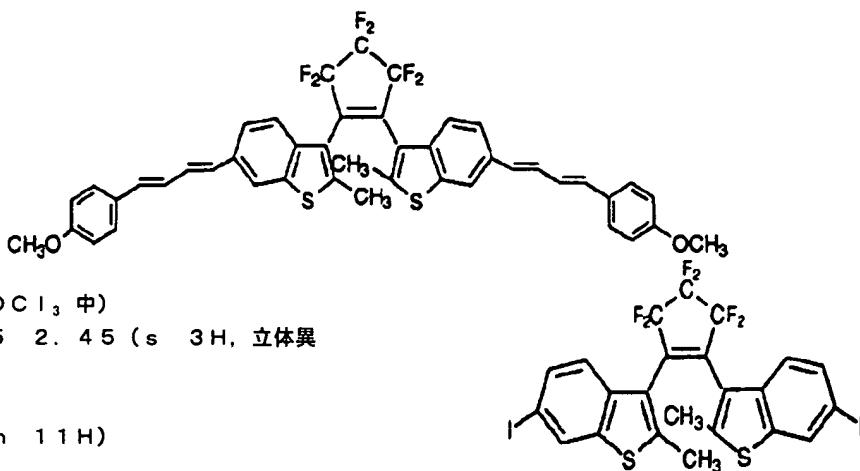
【0049】(実施例3)

1,2-ビス(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘキサンの製造

容量300mlの2つロフラスコに、実施例2-b)で製造された3-ブロモ-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチルベンゾチオフェン3.9g(10.0mmol)とテトラヒドロフラン100mlを入れ、窒素気流下で-95℃に冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液7.6ml(12.1mmol)を滴下し1時間かく拌した。次に、実施例2-c)で製造された1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5

-ヘプタフルオロシクロペンテン5.0g(10.0mmol)のテトラヒドロフラン溶液10mlを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール10mlを加え反応を停止し、更に水100mlを加えた後、酢酸エチル200mlで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化36)の化合物7.5g(収率95.2%)を得た。

【化36】



【0050】分析値：

1) ¹H-NMR (CDCl₃中)
 δ (ppm) 2.25 2.45 (s 3H, 立体異性体)
 3.75 (s 3H)
 6.05~8.32 (m 11H)

2) MS
 m/e 784 (M⁺)

【0051】(実施例4)

1,2-ビス(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

a) 1,2-ビス(6-ヨード-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

容量500mlの2つロフラスコに、実施例1-a)で製造された3-ブロモ-6-ヨード-2-メチルベンゾチオフェン7.0g(20.0mmol)とテトラヒドロフラン200mlを入れ、窒素気流下で-95℃に冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液15.0ml(24.0mmol)を滴下し1時間かく拌した。次に、バーフルオロシクロペンテン2.1g(10.0mmol)のテトラヒドロフラン溶液10mlを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール10mlを加え反応を停止し、更に水100mlを加えた後、酢酸エチル200mlで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化37)の化合物10.9g(収率76.0%)を得た。

【化37】

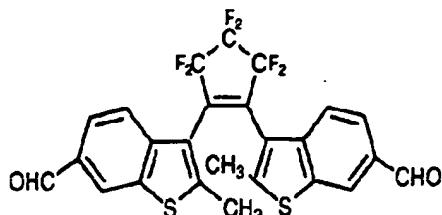
【0052】分析値：

1) MS
 m/e 720 (M⁺)

【0053】b) 1,2-ビス(6-ホルミル-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

容量300mlの2つロフラスコに、実施例4-a)で製造された1,2-ビス(6-ヨード-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテン7.2g(10.0mmol)とジエチルエーテル100mlを入れ、窒素気流下で-78℃に冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液15.0ml(24.0mmol)を滴下し1時間かく拌した。次に、ジメチルホルムアミド1.8g(24.0mmol)のジエチルエーテル溶液10mlを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール5mlを加え反応を停止し、更に水50mlを加えた後、酢酸エチル300mlで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化38)の化合物4.2g(収率84.1%)を得た。

【化38】



【0054】分析値：

1) MS

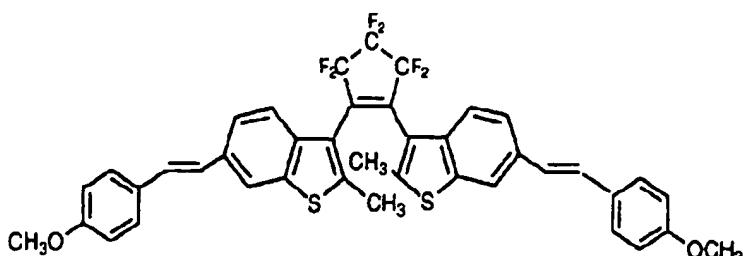
m/e 524 (M^+)

【0055】c) 1, 2-ビス(2-(4-メトキシフェニル)-1-エチル)-2-メチルベンゾチオフェン-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンタノの製造

容量 50 ml の 2 つロフラスコに、4-メトキシベンジ

ルトリフルエニルホスホニウムクロリド 13. 3 g (3. 0 mmol)、実施例 4-b) で製造された 1, 2-ビス(6-ホルミル-2-メチル-3-ベンゾチオフェン)-3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘキサフルオロシクロペンタノ 2. 6 g (5. 3 mmol)、炭酸ナトリウム 6. 7 g、ホルムアミド 1. 7 g、1, 4-ジオキサン 140 ml を入れ、95°C で 24 時間還流し反応させた。反応後、不溶物をろ別し、ろ液の溶媒を減圧留去した後、残査にジエチルエーテルを加え、不溶物をろ別した。ろ液の溶媒を減圧留去し、得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化 39)の化合物 3. 5 g (収率 89. 4%)を得た。

【化 39】



【0056】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)

δ (ppm) 2. 21 2. 46 (s 1H, 立体異性体)

3. 76 (s 1H)

6. 40~7. 95 (m 3H)

2) MS

m/e 732 (M^+)

【0057】〈吸収スペクトルの測定〉実施例 1、2、3 及び 4 で得られた化合物をベンゼンにそれぞれ 2. 1 $\times 10^{-5}$ mol/l / 1、1. 5 $\times 10^{-5}$ mol/l / 1、3. 5 $\times 10^{-5}$ mol/l / 1、2. 2 $\times 10^{-5}$ mol/l / 1 になるように溶解して得た溶液を 1 cm \times 1 cm \times 4 cm の

石英ガラスセルに入れた。これに干渉フィルターを装着した 100W 超高圧水銀灯を用いてかく拌しながら 365 nm の光を照射し、溶液を着色させた後、この光定常状態に於ける溶液の吸収スペクトルを測定した。実施例 1 の化合物については、図 1 に、実施例 2 の化合物については、図 2 に、実施例 3 の化合物については、図 3 に、実施例 4 の化合物については、図 4 に着色体及び消色体の吸収スペクトルを示す。次に、着色体の吸収極大波長 (λ_{max}) と、この極大波長に於ける化合物の分子吸光係数 ($\epsilon \cdot \lambda_{\text{max}}$) を表 1 に示す。

【0058】

【表 1】

実施例	構造	λ_{\max} (nm)	$\epsilon \cdot \lambda_{\max}$ ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)
1.		633	30000
2.		644	25000
3.		580	22000
4.		570	17500

【0059】この様に、チオフェン環及びベンゾチオフェン環へのメトキシ基あるいはジメチルアミノ基の導入、共役二重結合鎖の導入により、着色体の吸収極大波長は長波長化し、発振波長670nm、あるいは780nmの半導体レーザー感受性が付与された。更に、このベンゾチオフェン環への共役二重結合鎖の導入により、化合物の分子吸光係数を増大させることができた。

【0060】(実施例5)

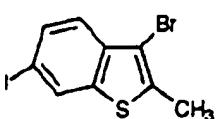
1-(6-(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(2-(4-シアノフェニル)-1-エテニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘンテンの製造

【0061】a) 3-ブロモ-6-ヨード-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量400mlの2つロフラスコにヨウ素16.1g

(6.3. 4mmol) ヨウ素酸6.5g (36.6mmol)、硫酸1.06ml、酢酸62.9ml、水23.7ml、四塩化炭素31.1mlと3-ブロモ-2-メチルベンゾチオフェン11.4g (100mmol)を入れ、70~80°Cに加熱し、48時間かく押した。反応後、反応液をチオ硫酸ナトリウム飽和水溶液200mlに開け、酢酸エチル400mlで3回抽出し、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化40)の化合物26.2g (収率74.2%)を得た。

【化40】



【0062】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 2.50 (s 1H) 7.15~8.21 (m 1H)

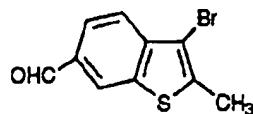
2) MS

m/e 353 (M^+)

【0063】b) 3-ブロモ-6-ホルミル-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量1000mIの2つロフラスコに、実施例5-a)で製造された3-ブロモ-6-ヨード-2-メチルベンゾチオフェン21.2g (60.0mmol) とジエチルエーテル600mIを入れ、窒素気流下で-78°Cに冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液37.6mI (60.0mmol) を滴下し1時間かく拌した。次に、ジメチルホルムアミド5.3g (72.5mmol) のジエチルエーテル溶液60mIを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール20mIを加え反応を停止し、更に水300mIを加えた後、酢酸エチル500mIで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化41)の化合物13.7g (収率89.5%)を得た。

【化41】



【0064】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 2.61 (s 3H) 7.88 (s 2H)
8.26 (s 1H) 10.09 (s 1H)

2) MS

m/e 255 (M^+)

3) IR (KBr)

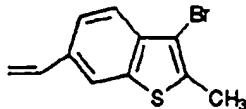
ν (cm⁻¹) 1691 (CHO)

【0065】c) 3-ブロモ-6-エテニル-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量500mIの2つロフラスコに、2-ブロベニルホスホニウムブロミド5.4g (15.0mmol) とジエチルエーテル150mIを入れ、窒素気流下で氷冷し、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液11.3mI (18.1mmol) を滴下し、2時間かく拌した。次に、実施例5-b) で製造された3-ブロモ-6-ホルミル-2-メチルベンゾチオフェン2.7g (10.6mmol) のテトラヒドロフラン溶液50mIを滴下し、3時間反応させた。反応終了後、1規定塩酸10mIを加え反応を停止し、更に水50mIを加えた後、酢酸エチル200mIで3回抽出した。この有機層を集め、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシ

リカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化42)の化合物2.1g (収率78.3%)を得た。

【化42】



【0066】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 2.56 (s 3H)
5.21 5.40 5.68 5.96 6.61
6.80 6.92 7.10 (3H)
7.15~7.92 (m 3H)

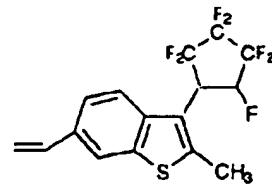
2) MS

m/e 253 (M^+)

【0067】d) 1-(6-エテニル-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロヘキサンの製造

容量200mIの2つロフラスコに、実施例5-c) で製造された3-ブロモ-6-エテニル-2-メチルベンゾチオフェン2.1g (8.3mmol) とテトラヒドロフラン80mIを入れ、窒素気流下で-95°Cに冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液6.2mI (10.0mmol) を滴下し1時間かく拌した。次に、パーカルオロシクロヘキサン3.5g (16.6mmol) のテトラヒドロフラン溶液15mIを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール10mIを加え反応を停止し、更に水50mIを加えた後、酢酸エチル200mIで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化43)の化合物2.7g (収率88.8%)を得た。

【化43】



【0068】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 2.51 (s 3H)
5.21 5.40 5.68 5.96 6.61
6.80 6.92 7.10 (3H)
7.30~7.90 (m 3H)

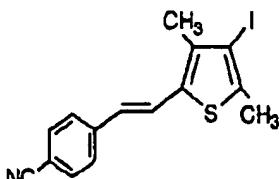
2) MS

m/e 366 (M^+)

【0069】e) (5-(2-(4-シアノフェニル)-1-エテニル)-2,4-ジメチル-3-ヨードチオフェンの製造

容量300mlの2つロフラスコに、4-シアノフェニルホスホニウムプロミド27.6g (60.0mmol)、2,4-ジメチル-5-ホルミル-3-ヨードチオフェン8.0g (30.0mmol)、炭酸カリウム24.8g (180.0mmol)、ホルムアミド5.4g (120.0mmol)、1,4-ジオキサン240mlを入れ、95°Cで24時間かく押還流し反応させた。反応後、不溶物をろ別し、ろ液の溶媒を減圧留去した後、さらに残渣にジエチルエーテルを加え、不溶物をろ別し、ろ液の溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化44)の化合物10.6g (収率96.7%)を得た。

【化44】



【0070】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)
 δ (ppm) 2.31 (s 3H) 2.42 (s 3H)
6.50~8.01 (m 3H)

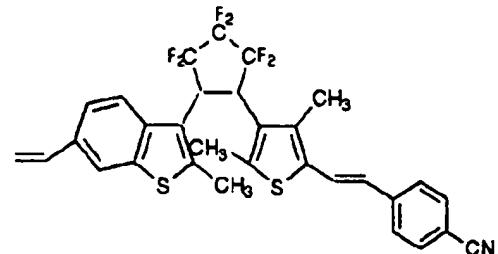
2) MS
 m/e 365 (M^+)

【0071】f) 1-(6-エテニル-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-((5-(2-(4-シアノフェニル)-1-エテニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

容量300mlの2つロフラスコに、実施例5-e)で製造された3-ヨード-5-(2-(4-シアノフェニル)-1-エテニル)-2,4-ジメチルチオフェン2.7g (7.4mmol)とテトラヒドロフラン100mlを入れ、窒素気流下で-95°Cに冷却後、n-ブチルリチウム-ヘキサン溶液5.6ml (8.9mmol)を滴下し1時間かく押した。次に、実施例1-d)で製造された1-(6-エテニル-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテン2.7g (7.4mmol)のテトラヒドロフラン溶液10mlを滴下し、1時間反応させた。反応終了後、メタノール10mlを加え反応を停止し、更に水100mlを加えた後、酢酸エチル20

0mlで3回抽出した。この有機層を集め、洗浄、乾燥の後、溶媒を減圧留去した。得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化45)の化合物3.2g (収率74.3%)を得た。

【化45】



【0072】分析値：

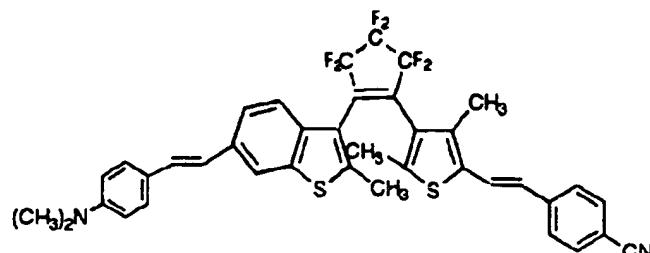
1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)
 δ (ppm) 1.70 1.93 2.16 2.35 2.45 (s 3H, 異性体)
5.27~7.76 (m 4H)

2) MS
 m/e 585 (M^+)

【0073】g) 1-(6-(2-(4-ジメチルアミノフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-((5-(2-(4-シアノフェニル)-1-エテニル)))-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

容量100mlの2つロフラスコに、4-プロモジメチルアニリン1.4g (7.2mmol)、実施例5-f)で製造された1-(6-エテニル-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-((5-(2-(4-シアノフェニル)-1-エテニル)))-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテン2.1g (3.6mmol)、酢酸バラジウム16mg (0.07mmol)、トリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン0.12g (0.46mmol)、トリ(n-ブチル)アミン20ml、テトラヒドロフラン10mlを入れ、100°Cで120時間還流し反応させた。反応後、不溶物をろ別し、ろ液の溶媒を減圧留去した後、残渣にジエチルエーテルを加え、不溶物をろ別した。ろ液の溶媒を減圧留去し、得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化46)の化合物1.3g (収率50.0%)を得た。

【化46】



【0074】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)

δ (ppm) 1. 67 2. 07 2. 18 2. 4

1 (s 2H, 異性体)

3. 01 (s 2H)

6. 40~8. 00 (m 5H)

2) MS

m/e 704 (M^+)

【0075】3) IR (KBr)

ν (cm^{-1}) 2225 (CN)

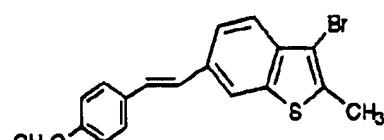
【実施例6】

1 - (6 - (2 - (4 - メトキシフェニル) - 1 - エテニル) - 2 - メチル - 3 - ベンゾチエニル) - 2 - (5 - (2 - (4 - シアノフェニル) - 1 - エテニル) - 2, 4 - ジメチル - 3 - チエニル) - 3, 3, 4, 4, 5, 5 - ヘキサフルオロシクロヘキセンの製造

【0076】a) 3 - プロモ - 6 - (2 - (4 - メトキシフェニル) - 1 - エテニル) - 2 - メチルベンゾチオフェンの製造

実施例5のe) 項に於て、3 - ヨード - 5 - ホルミル - 2, 4 - ジメチルチオフェンを用いる代わりに、3 - プロモ - 6 - ホルミル - 2 - メチルベンゾチオフェンを用い、4 - シアノフェニルホスホニウムプロミドを用いる代わりに、4 - メトキシフェニルホスホニウムクロリドを用い、同様の方法で下記構造式 (化47) の化合物 2. 9 g を得た。 (収率 82. 0%)。

【化47】



【0077】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)

δ (ppm) 2. 51 (s 1H) 3. 80 (s 1H)

6. 70~7. 91 (m 2H)

2) MS

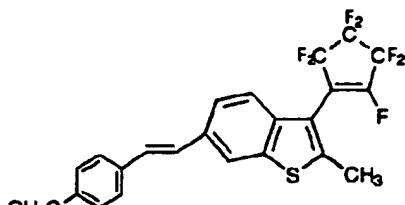
m/e 359 (M^+)

【0078】b) 1 - ((6 - (2 - (4 - メトキシフェニル) - 1 - エテニル)) - 2 - メチル - 3 - ベンゾ

チエニル) - 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - ヘキサフルオロシクロヘキセンの製造

実施例5のd) 項に於て、3 - プロモ - 6 - エテニル - 2 - メチル - 3 - ベンゾチオフェンを用いる代わりに、3 - プロモ - 6 - (2 - (4 - メトキシフェニル) - 1 - エテニル) - 2 - メチルベンゾチオフェンを用い、同様の方法で下記構造式 (化48) の化合物 3. 0 g を得た。 (収率 90. 5%)。

【化48】



【0079】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)

δ (ppm) 2. 55 (s 1H) 2. 44 (s 1H)

6. 74~7. 85 (m 3H)

2) MS

m/e 472 (M^+)

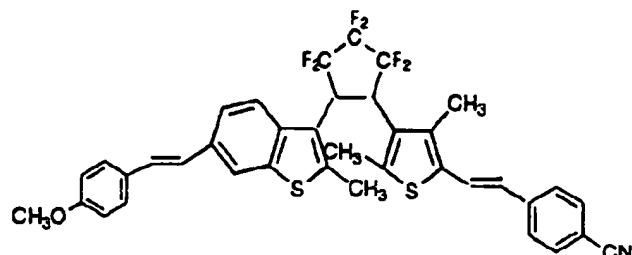
3) IR (KBr)

ν (cm^{-1}) 2226 (CN)

【0080】c) 1 - (6 - (2 - (4 - メトキシフェニル) - 1 - エテニル) - 2 - メチル - 3 - ベンゾチエニル) - 2 - (5 - (2 - (4 - シアノフェニル) - 1 - エテニル) - 2, 4 - ジメチル - 3 - チエニル) - 3, 3, 4, 4, 5, 5 - ヘキサフルオロシクロヘキセンの製造

実施例5のf) 項に於て、1 - (エテニル - 2 - メチル - 3 - ベンゾチエニル) - 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - ヘキサフルオロシクロヘキセンを用いる代わりに、実施例6のb) 項で製造された1 - (6 - (2 - (4 - メトキシフェニル) - 1 - エテニル) - 2 - メチル - 3 - ベンゾチエニル) - 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - ヘキサフルオロシクロヘキセンを用い、同様の方法で下記構造式 (化49) の化合物 1. 6 g を得た。 (収率 68. 8%)。

【化49】



【0081】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 1.71 1.95 2.23 2.41 (s 1H)
3.64 (s 3H)
6.46~7.64 (m 5H)

2) MS

m/e 691 (M^+)

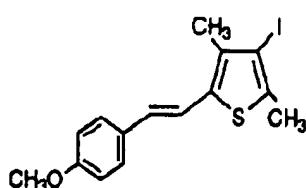
【0082】(実施例7)

1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

【0083】a) 2,4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-3-ヨードチオフェンの製造

実施例5のe) 項に於て、4-シアノフェニルホスホニウムプロミドを用いる代わりに、4-メトキシフェニルホスホニウムクロリドを用い、同様の方法で下記構造式(化50)の化合物8.1gを得た。(收率89.0%)。

【化50】



【0084】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 2.27 (s 1H) 2.41 (s 1H)
3.80 (s 1H)
6.40~7.59 (m 2H)

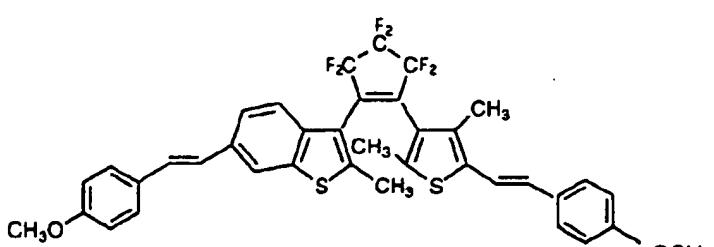
2) MS

m/e 370 (M^+)

【0085】b) 1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例5のf) 項に於て、5-(2-(4-シアノフェニル)-1-エテニル)-2,4-ジメチル-3-ヨードチオフェンを用いる代わりに、実施例7のa) 項で製造された2,4-ジメチル-5-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-3-ヨードチオフェンを用い、1-(6-エテニル-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを用いる代わりに、実施例6のb) 項で製造された1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを用い、同様の方法で下記構造式(化51)の化合物1.4gを得た。(收率67.8%)。

【化51】



【0086】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 1.76 1.98 2.10 2.38 (s 3H, 異性体)
3.62 (s 2H)
6.23~7.76 (m 4H)

2) MS

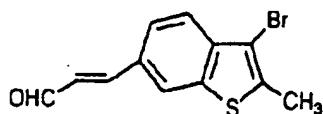
m/e 696 (M^+)

【0087】(実施例8)

1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造
a) 3-ブロモ-6-(2-ホルミル-1-エテニル)-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量100m lの2つロフラスコに、実施例5-a)で製造された3-プロモ-6-ホルミル-2-メチルベンゾチオフェン3. 8g (15.0mmol)、ホルミルメチレントリフェニルホスホラン4. 5g (15.0mmol)、トルエン45m lを入れ、120時間還流し反応させた。反応後、溶媒を減圧留去した後、残査にジエチルエーテルを加え、不溶物をろ別した。ろ液の溶媒を減圧留去し、得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化52)の化合物3. 3g (収率78.3%)を得た。

【化52】



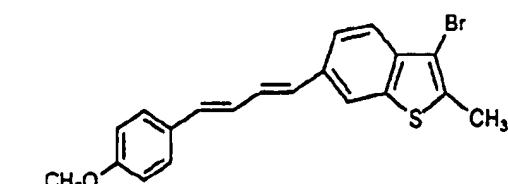
【0088】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)
 δ (ppm) 2.50 (s 3H) 5.80~8.8
2 (m 5H)
9.58, 9.79 (w 1H)
2) MS
 m/e 281 (M^+)

【0089】b) 3-プロモ-6-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチルベンゾチオフェンの製造

容量200m lの2つロフラスコに、4-メトキシベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド8.6g (20.0mmol)、実施例8-a)で製造された、3-プロモ-6-(2-ホルミル-1-エテニル)-2-メチルベンゾチオフェン2.9g (10.0mmol)、炭酸ナトリウム15.1g、ホルムアミド3.3g、1,4-ジオキサン70m lを入れ、24時間還流し反応させた。反応後、不溶物をろ別し、ろ液の溶媒を減圧留去した後、残査にジエチルエーテルを加え、不溶物をろ別した。ろ液の溶媒を減圧留去し、得られた反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、下記構造式(化53)の化合物2.6g (収率67.5%)を得た。

【化53】



【0090】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)
 δ (ppm) 2.50 (s 3H) 3.30 (s

3H)

6.02~7.90 (m 11H)

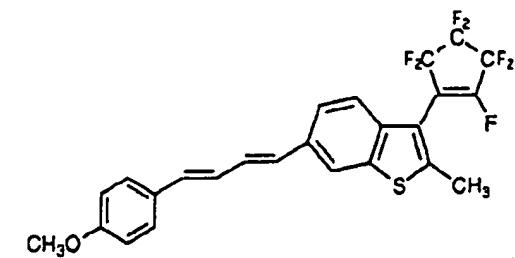
2) MS

m/e 385 (M^+)

【0091】c) 1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンの製造

実施例6のb) 項に於て、3-プロモ-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチルベンゾチオフェンを用いる代わりに、実施例4のb) 項で製造された3-プロモ-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチルベンゾチオフェンを用い、同様の方法で下記構造式(化54)の化合物2.9gを得た。(収率86.8%)。

【化54】



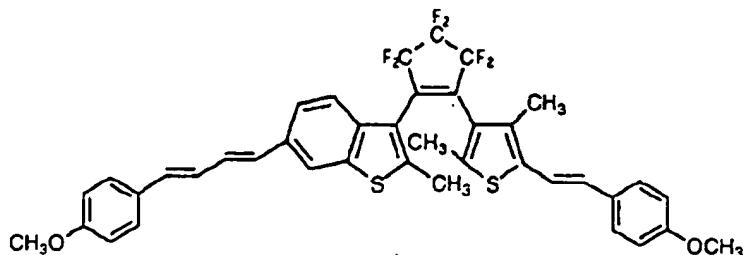
【0092】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)
 δ (ppm) 2.51 (s 3H) 3.86 (s 3H)
6.10~7.94 (m 11H)
2) MS
 m/e 498 (M^+)

【0093】d) 1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例5のf) 項に於て、1-(6-エテニル-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを用いる代わりに、実施例4のc) 項で製造された1-(6-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロシクロペンテンを用い、同様の方法で下記構造式(化55)の化合物2.6gを得た。(収率71.0%)。

【化55】



【0094】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 1.75 1.96 2.07 2.3
3 (s 9H, 異性体) 3.61 (s 6H)
6.24~7.71 (m 17H)
2) MS
 m/e 722 (M^+)

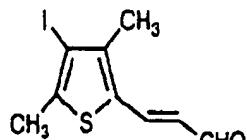
【0095】(実施例9)

1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(2,4-ジメチル-(5-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル))-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

a) 2,4-ジメチル-(5-(2-ホルミル-1-エテニル))-3-ヨードチオフェンの製造

実施例8のa) 項に於て、3-ブロモ-6-ホルミル-2-メチルベンゾチオフェンを用いる代わりに、2,4-ジメチル-5-ホルミル-3-ヨードチオフェンを用い、同様の方法で下記構造式(化56)の化合物8.5gを得た。(收率82.0%)。

【化56】



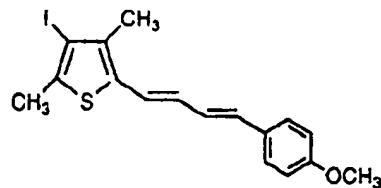
【0096】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 2.35 (s 3H) 2.41 (s 3H)
6.84~7.84 (m 2H)
9.55 9.69 (d 1H)
2) MS
 m/e 292 (M^+)

【0097】b) 2,4-ジメチル-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル)-3-ヨードチオフェンの製造

実施例8のb) 項に於て、3-ブロモ-6-2-ホルミル-1-エテニル-2-メチルベンゾチオフェンを用いる代わりに、2,4-ジメチル-5-(2-ホルミル-1-エテニル)-3-ヨードチオフェンを用い、同様の方法で下記構造式(化57)の化合物10.4gを得た。(收率97.0%)。

【化57】



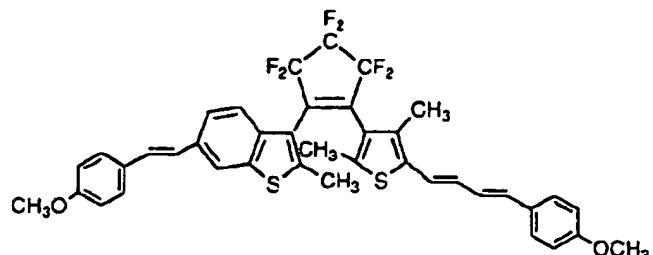
【0098】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 中)
 δ (ppm) 2.20 (s 3H) 2.37 (s 3H)
3.77 (s 3H)
6.15~7.60 (m 8H)
2) MS
 m/e 396 (M^+)

【0099】c) 1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2-(5-(4-(4-メトキシフェニル)-1,3-ブタジエニル))-2,4-ジメチル-3-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの製造

実施例5のf) 項に於て、1-(6-エテニル-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンを用いる代わりに、実施例2のb) 項で製造された1-(6-(2-(4-メトキシフェニル)-1-エテニル)-2-メチル-3-ベンゾチエニル)-2,3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンを用い、同様の方法で下記構造式(化58)の化合物1.6gを得た。(收率76.1%)。

【化58】



【0100】分析値：

1) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 中)
 δ (ppm) 1.87 2.07 2.19 2.37 (9H, 異性体)
3.63 (s 6H)
6.46~7.78 (m 17H)

2) MS

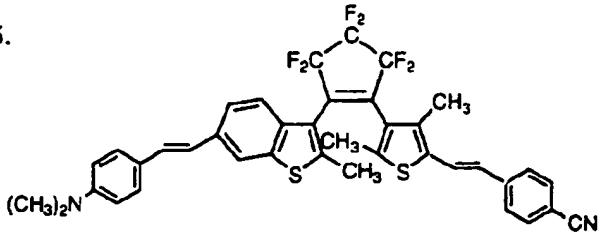
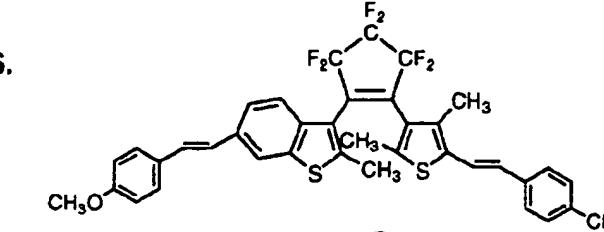
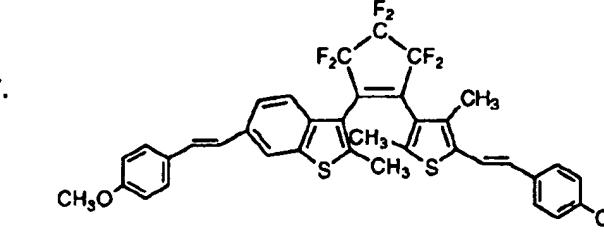
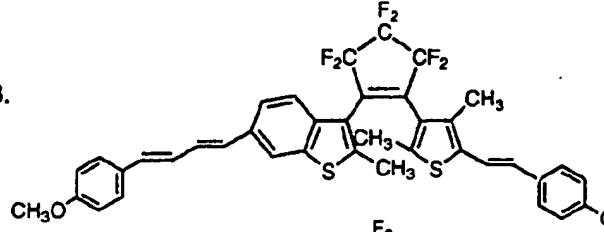
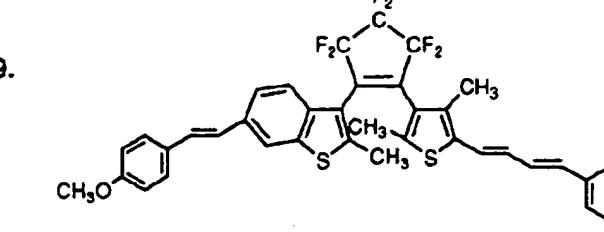
m/e 722 (M^+)

【0101】〈吸収スペクトルの測定〉実施例5、6、7、8及び9で得られた化合物をベンゼンにそれぞれ2. 1×10^{-5} mol/l、1. 5×10^{-5} mol/l、1. 1.7×10^{-5} mol/l、1. 2×10^{-5} mol/l及び2. 2×10^{-5} mol/lになるように溶解して得た溶液を $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 4\text{cm}$ の石英ガラスセル

に入れた。これに干渉フィルターを装着した100W超高压水銀灯を用いてかく拌しながら365nmの光を照射し、溶液を着色させた後、この光定常状態に於ける溶液の吸収スペクトルを測定した。実施例5の化合物については、図5に、実施例6の化合物については、図6に、実施例7の化合物については、図7に、実施例8の化合物については、図8に、実施例9の化合物については、図9に、それぞれ着色体及び消色体の吸収スペクトルを示す。次に、365nmの光による飽和生成した着色体の吸収極大波長 (λ_{max}) と、この極大波長に於ける化合物の分子吸光係数 ($\epsilon \cdot \lambda_{\text{max}}$) とを表2に示す。

【0102】

【表2】

実施例	構造	λ_{max} (nm)	$\epsilon \cdot \lambda_{\text{max}}$ ($\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)
5.		632	32000
6.		610	18400
7.		610	13000
8.		619	29000
9.		617	4000

【0103】この様に、チオフェン環及びベンゾチオフェン環へのメトキシ基、シアノ基あるいはジメチルアミノ基の導入、共役二重結合鎖の導入により、化合物の着色体の吸収極大波長は長波長化し、発振波長670nm、あるいは780nmの半導体レーザー感受性が付与され、分子吸光係数は増大した。

【0104】(実施例10)ジアリールエテン系化合物として、実施例1、2、9にて製造した化合物を用い、光記録媒体を作製した。光記録媒体の製造は、ブリグル

ープを有する3.5インチのポリカーボネート製ディスク基板にスピンドルコート法によりフォトクロミック化合物とポリスチレンを1対1に混合した記録膜(膜厚約0.5μm)を形成した。次いで、その上にスパッタ法によりアルミニウムの反射膜を形成した。得られたディスク盤を365nmの紫外光を主体とする100Wブラックライトを20分間照射し、フォトクロミック化合物を全面着色させた。着色させた記録面に約1μmのスポット径に絞った680nmの半導体レーザー光を照射し、記

録再生試験を実施した。ディスク回転数1200回/分（線速度4.3m/秒）、レーザー強度7mW、記録周波数1MHz（デューティ比50%）で記録し、次いで同一回転数、レーザー強度0.2mWで再生を行った結果

果を表3に示す。なお、記録時の光記録媒体の温度は20°C以上、再生時は40°C以下となった。

【0105】

【表3】

	着色体の極大吸収波長 (nm)	CN比 (dB)	
		記録直後	10分再生後
試験例1 (実施例1)	633	51	47
試験例2 (実施例2)	644	52	49
試験例3 (実施例9)	617	49	45

【0106】表3の結果より、例えば、試験例1では、記録直後のCN比は51デシベル(dB)であったが、同一トラックを10分間再生（再生回数12000回に相当）したところ、CN比は47デシベル(dB)と記録直後と大差なく、再生破壊が非常に小さかった。同様に、試験例2～3のディスク盤のいずれも10分間の再生による記録破壊は非常に小さいものであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた化合物の、ベンゼン溶液中の光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

【図2】実施例2で得られた化合物の、ベンゼン溶液中の光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

【図3】実施例3で得られた化合物の、ベンゼン溶液中の光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

【図4】実施例4で得られた化合物の、ベンゼン溶液中の光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

での光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

【図5】実施例5で得られた化合物の、ベンゼン溶液中の光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

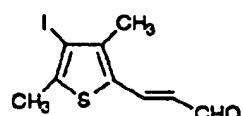
【図6】実施例6で得られた化合物の、ベンゼン溶液中の光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

【図7】実施例7で得られた化合物の、ベンゼン溶液中の光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

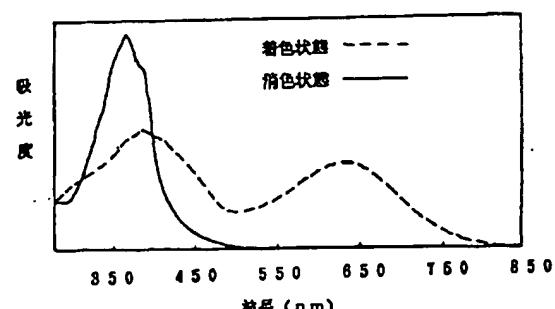
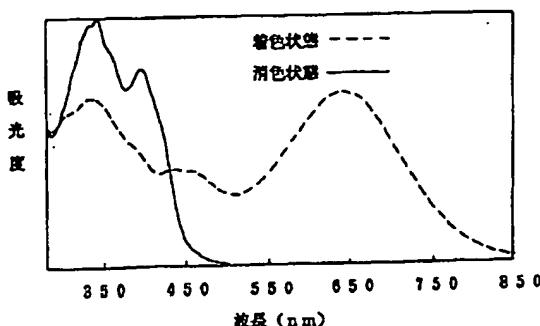
【図8】実施例8で得られた化合物の、ベンゼン溶液中の光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

【図9】実施例9で得られた化合物の、ベンゼン溶液中の光照射に基づく吸収スペクトルの変化を示す図。

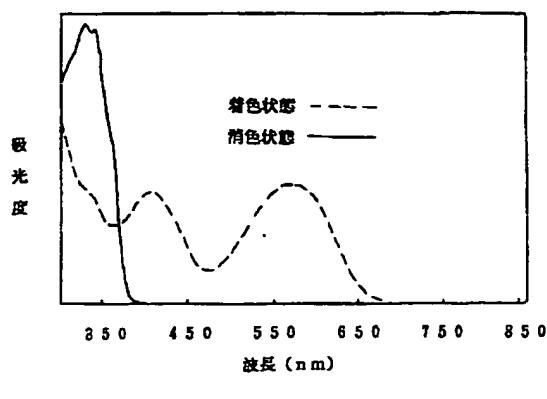
【化33】



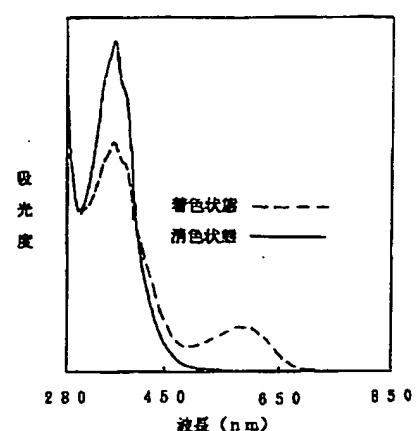
【図2】



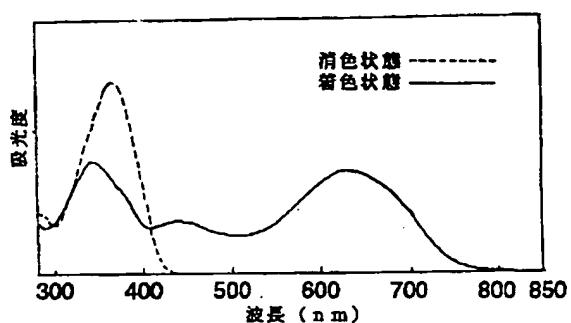
【図3】



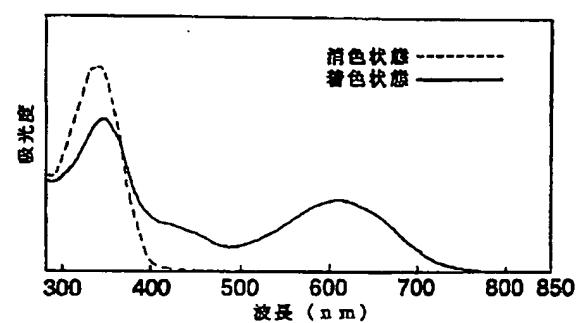
【図4】



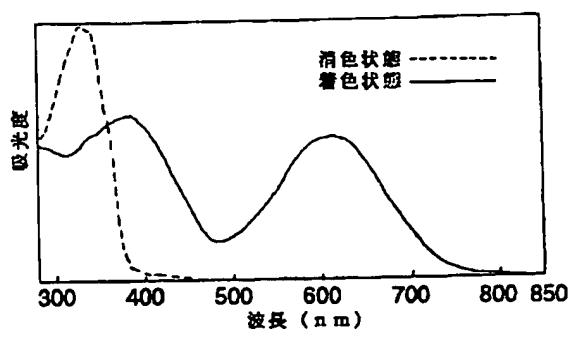
【図5】



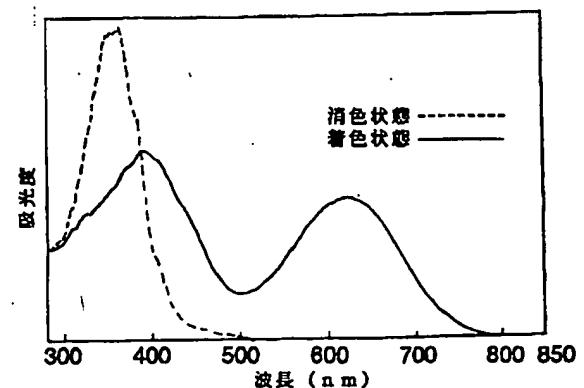
【図6】



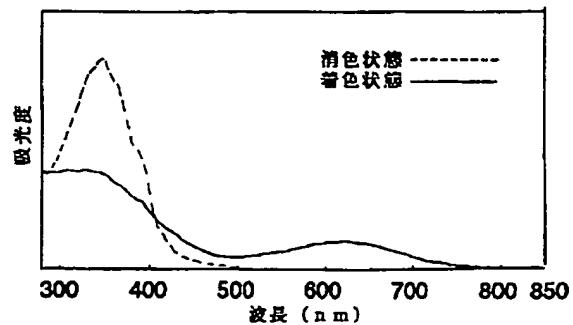
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G 11 B 7/24
// C 07 D 333/62

識別記号

516

庁内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県春日市春日公園1丁目29番地